

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-213309

(43)Date of publication of application : 04.08.1992

---

(51)Int.Cl.

C08F210/16

---

(21)Application number : 03-045020

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND  
LTD

(22)Date of filing : 11.03.1991

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI  
YOSHIJI TAKESHI  
UEDA TAKASHI

---

(30)Priority

Priority number : 02123858 Priority date : 14.05.1990 Priority country : JP

---

### (54) ETHYLENE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethylene copolymer having an excellent melt tension and a narrow compositional distribution and comprising specified structural units derived from ethylene and specified structural units derived from an  $\alpha$ -olefin.

CONSTITUTION: An ethylene copolymer comprising structural units derived from ethylene and structural units derived from 3-20C  $\alpha$ -olefin, wherein the density d of the ethylene copolymer is 0.86-0.95g/cm<sup>3</sup>, the MFR at 190°C under a load of 2.16kg is in the range of 0.001-50g/10min, the relationship:  $\log MT > 0.66 \log MFR + 0.6$  (wherein MT is the melt tension, and MFR is the melt flow rate) is satisfied, and the relationship:  $T < 400d - 250$  (wherein T is the temperature at the maximum peak in an exothermic curve as measured with a differential scanning calorimeter DSC, and d is the density). As compared with known ethylene copolymers, this copolymer has a narrower compositional distribution and a superior melt tension.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-213309

(43) 公開日 平成4年(1992)8月4日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 F 210/16識別記号  
M J M庁内整理番号  
9053-4 J

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平3-45020	(71) 出願人	000005867 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月11日	(72) 発明者	筒井俊之 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-123858	(72) 発明者	吉次健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)5月14日	(72) 発明者	上田孝 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体

(57) 【要約】

【構成】 (A) 密度 (d) が  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  であり、(B)  $190^\circ\text{C}$  における  $2.16 \text{ kg}$  荷重での MFR が  $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲にあり、(C) 溶解度力 (MT) と MFR とが  $[\log \text{MT}] > -0.66 \log \text{MFR} + 0.6$  で示される関係を満たし、(D) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T) と密度 (d) とが  $[T < 400d - 250]$  で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

【効果】 従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶解度力に優れたエチレン系共重合体を得ることができる。

(2)

特開平4-2

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンから導かれる構成単位 (a) および炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位 (b) からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度 (d) が  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  であり、

(B) 190℃における2.16 kg荷重でのMFRが  $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲にあり、

(C) 溶融張力 (MT) とMFRとが  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$  で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T) と密度 (d) とが

$T < 400d - 250$

で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぢれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぢれを防止するために、あるいはTダイ成形における幅寄せを最少限に押えるために必要である。

【0003】 ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と比較して、溶融張力が大きくフィルムや中空容器などの用途に供せられている。しかし上記のような高圧法低密度ポリエチレンは、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃

などの問題点があった。

【0006】 このためもし溶融張力に優れ、布の狭いようなエチレン系重合体が出現すれば、業的価値は極めて大きい。本発明者は、アれたインデニル基またはその置換体から選ばれた低級アルキレン基を介して結合した二座と周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物より得られる触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、有機アルミニウム化合物と、担体とのレフィンを予備混合させることにより形成される重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、溶融かつ組成分布の狭いエチレン系共重合体が見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来問題点を解決しようとするものであって、優れた組成分布の狭いようなエチレン系共重合体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】 本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンから導かれる構成単位 (a) および炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位 (b) からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度 (d) が  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  であり、

(B) 190℃における2.16 kg荷重でのMFRが  $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$  の範囲にあり、

(C) 溶融張力 (MT) とMFRとが  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$  で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度 (T) と密度 (d) とが

$T < 400d - 250$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】 以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20

(3)

特開平4-2

3

好ましくは65～98重量%、より好ましくは70～98重量%の量で存在し、また炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1～45重量%、好ましくは2～35重量%、より好ましくは4～30重量%の量で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常10mmφの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロボタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec、パルス幅6 $\mu\text{sec}$ の測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが0.001～50g/10分、好ましくは0.01～20g/10分の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65Tに従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の熔融張力(MT)とMFRとは、

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

好ましくは  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$

より好ましくは  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$  で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、熔融張力(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、熔融張力(MT)は、熔融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶解後、デカンに対し5倍量以上のメタノール/アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190℃、押し出し速度10mm/分、巻取り速度10～20m/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行なった。熔融張力の測定時には、エチレン系共重合体に、あらかじめ架橋安定剤と

4

$$T < 400^\circ\text{C}$$

好ましくは  $T < 450^\circ\text{C}$

より好ましくは  $T < 500^\circ\text{C}$

とくに好ましくは  $T < 550^\circ\text{C}$

で示される関係を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、パーキ社製DSC-7型装置を用いて行なった。吸ける最大ピーク位置の温度(T)は、試料約ルミパンに詰め10℃/分で200℃まで昇0℃で5分間保持したのち20℃/分で室し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲られる。

【0019】また本発明に係るエチレン系共23℃におけるn-デカン可溶成分量分率(d)とが、

$$\log W < -5.0d + 4$$

好ましくは  $\log W < -5.0d + 4$

より好ましくは  $\log W < -6.0d + 4$

で示される関係を満たしていることが望まし

【0020】このように温度(T)と密度(係そしてn-デカン可溶成分量分率(W)と密の関係から、本発明に係るエチレン系共重合布が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量は以して求められる。共重合体のn-デカン可溶成分量の少ないもの粗組成分布が狭い)の割合約3gをn-デカン450mlに加え、1解後23℃まで冷却し、濾過によりn-デカンき、濾液よりn-デカン可溶部を回収することった。

【0022】上記のような特性を有する本発チレン系共重合体は、

(i) アニオン化されたインデニル基またはから選ばれた2個の基が低級アルキレン基をした二座配位化合物と周期律表IVb族の遷移、ゲン化合物との反応により得られる触媒成分、

(ii) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(iii) 有機アルミニウム化合物、

(iv) 担体、

から形成される触媒の存在下に、エチレンと

(4)

特開平4-2

5

6

$R^2$  は同一であっても異なってもよい。 $R^2$  は低級アルキレン基であり、 $M$ はアルカリ金属カチオンである)で表わされ、具体的には、

エチレンビスインデニルジリチウム、エチレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジリチウムなどを例示できる。

【0024】周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化合物(1-2)としては、具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【0025】本発明に係る触媒成分(1)は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化合物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物(1-1)と遷移金属のハロゲン化合物(1-2)との混合モル比( $M R^1 - R^2 - R^3 / M$  / 遷移金属)は0.5~2、好ましくは0.75~1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03~0.5モル/リットル、好ましくは0.05~0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【0026】次に、有機アルミニウムオキシ化合物(i)について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物(ii)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0027】上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒ

は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリイ-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどキルアルミニウム；

10 ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、トリアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシドなどのジアルキルアルミニウムド；

20 ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、トリアルキルアルが特に好ましい。また、この有機アルミニウムとして、一般式



( $x, y, z$  は正の数であり、 $z \geq 2x$  である)のイソブチルアルミニウムを用いる。

30 【0031】上記のような有機アルミニウム単独であるいは組合せて用いられる。アルミの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化リン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素の物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化挙げられる。その他、エチルエーテル、テト

(5)

特開平4-2

7

8

0mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で8時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1220</sub>)と、1260cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1260</sub>)との比(D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>)は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04～0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず窒素ボックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とヌジョールとを、めのう乳鉢中で磨砕しペースト状にする。

【0036】次にペースト状となった試料を、KBr板に換み、窒素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を求めるが、このD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値は以下のようにして求める。

(イ) 1280cm<sup>-1</sup>付近と1240cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>1</sub>とする。

(ロ) 1260cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>1</sub>との交点の透過率(T<sub>0</sub>%)を読み取り、1260cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1260</sub>=log T<sub>0</sub>/T)を計算する。

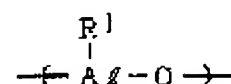
(ハ) 同様に1280cm<sup>-1</sup>付近と1180cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>2</sub>とする。

(ニ) 1220cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T'%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>2</sub>との交点の透過率(T<sub>0</sub>'%)を読み取り、1220cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1220</sub>=log T<sub>0</sub>'/T')を計算する。

(ホ) これらの値からD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を計算する。

【0040】

【化1】

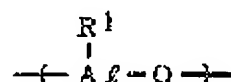


【0041】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～12基である。)で表されるアルキルオキシアル位を有すると推定される。上記のアルキルオキシアル単位において、R<sup>1</sup>は、具体的には、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘネシル基、シクロオドである。これらの中でメチル基、エチル基、とくにメチル基が好ましい。

【0042】このベンゼン不溶性の有機アルキルオキシ化合物は、下記式

【0043】

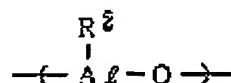
【化2】



【0044】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～12基である。)で表わされるアルキルオキシアル単位【I】の他に、下記式

【0045】

【化3】



【0046】(式中、R<sup>2</sup>は、炭素数1～12基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは。またR<sup>2</sup>およびアルキルオキシアルミ

【I】中のR<sup>1</sup>は互いに異なる基を表わす。るオキシアルミニウム単位【II】を含有してその場合には、アルキルオキシアルミニウムを30モル%以上、好ましくは50モル%以上、好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルミニウム単位を有する有機アルミニウムが好ましい。

(6)

特開平4-2

9

10

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。

アルミノオキシサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキシサンの溶液中のAl原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-3}$ ～5グラム原子/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-4}$ ～5モル/リットル、好ましくは $2 \times 10^{-4}$ ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

【0052】アルミノオキシサンの溶液と、水または活性

または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液、あるいは水素含有化合物が吸着された化合物の炭化水素を混合して、アルミノオキシサンと吸着水またはを接触させる方法。

【0053】なお、上記のようなアルミノオキシサンは、アルミノオキシサンと水または活性水素との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成いてもよい。

【0054】アルミノオキシサンの溶液と、水素含有化合物との接触反応は、通常-5℃で、好ましくは0～120℃、より好ましくは00℃の温度で行なわれる。また反応時間はによっても大きく変わるが、通常0.5～3好ましくは1～150時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機アルキシ化合物は、上記のような有機アルミニウム接触させることによって直接得ることもでき合には、水は、反応系内に溶解している有機ム原子が全有機アルミニウム原子に対して2なるような量で用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物と接触は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、ルアミンなどのアミン溶媒などに溶解または、あるいは水蒸気または氷の状態で用いる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸ム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0057】有機アルミニウム化合物と水とは、通常、炭化水素溶媒中で行なわれる。これらの炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

(7)

特開平4-2

11

12

系内の水の濃度は、通常  $1 \times 10^{-3} \sim 5$  モル/リットル、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 3$  モル/リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0~5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。

(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水とを含有した炭化水素溶液とを接触させる方法。

(2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水とを接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常  $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $-70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $-50 \sim 80^\circ\text{C}$  の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1~200時間、好ましくは2~100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(III)について説明する。有機アルミニウム化合物(III)としては、たとえば下記式、



(式中、 $R^6$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、X はハロゲンまたは水素であり、nは1~3である)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、 $R^6$  は炭素数1~12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、

ム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライメチルアルミニウムセスキクロリド、エチルムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、ルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソミニウムハイドライドなどのアルキルアルミドライド。

【0064】また有機アルミニウム化合物と式、



(式中、 $R^6$  は上記と同様であり、Yは-O-Si-R<sup>7</sup>、基、-O-Al-R<sup>8</sup>、基、-N-R<sup>9</sup>、1-R<sup>10</sup>、基または-N(R<sup>11</sup>)-Al-R<sup>12</sup>、基は1~2であり、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> およびR<sup>10</sup>、基、エチル基、イソプロピル基、イソブチルヘキシル基、フェニル基などであり、R<sup>11</sup>はル基、エチル基、イソプロピル基、フェニルチルシリル基などであり、R<sup>12</sup> およびR<sup>13</sup> はエチル基などである。)で表される化合物をもできる。

【0065】このような有機アルミニウム化は、具体的には、以下のような化合物が用い

(1)  $R^6 \text{ Al (OSi R}^7)_3$  で表される、

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメド、

(2)  $R^6 \text{ Al (OSi R}^8)_3$  で表

物、例えば、  
Et<sub>2</sub> Al (OSi Me<sub>3</sub>)

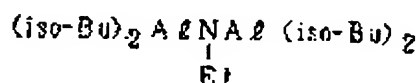
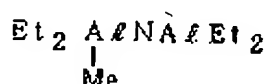
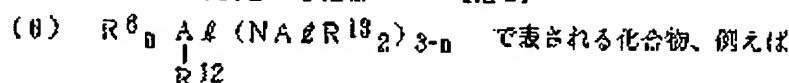
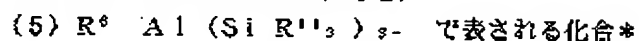


(6)

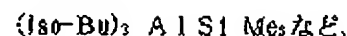
特開平4-2

13

14



\*物、例えば、

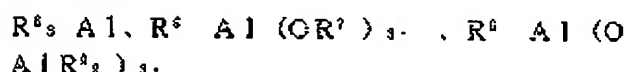


【0066】

【化4】

など。

【0067】上記のような有機アルミニウム化合物として、下記式、



で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、特に $\text{R}^6$ がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

【0068】本発明で用いられる触媒成分 (iv) の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等またはこれらの混合物、たとえば $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 等を例示することができる。これらの中で $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。

【0069】なお、上記無機酸化物には少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0070】該多孔無機担体はその種類および製法によ

テン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2-オレフィンを主成分とする(共)重合体あるシクロヘキサン、スチレンを主成分とする重は共重合体を例示することができる。

【0072】本発明では、エチレン系共重合るに際して、上記のような触媒成分 (1) i) および (iv) にオレフィンを予備重合させて形成される触媒が用いられることが望ま

【0073】予備重合に先立って、予め触媒の担体上に触媒成分 (1) または触媒成分 i) または触媒成分 (1)、(ii) および (i) しておいてもよいし、各触媒成分を任意に接だけで予備重合に供してもよい。この際、互ていないシクロアルカジェニル骨格を有する遷移金属化合物 (vi) を触媒成分 (1) といると粒子形状に優れた球状オレフィン共重合することができる。

【0074】必要に応じて、本発明で用い結合していないシクロアルカジェニル骨格を子を含む遷移金属化合物 (vi) として、具体的ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジェニル)ジシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジシクロリド、ビス(エチルシクロニル)ジルコニウムジシクロリド、ビス(n-ロペンタジェニル)ジルコニウムジシクロリド、ビス(ベンジニル)ジルコニウムジシクロリドなどが挙げ

【0075】また、触媒成分 (i) と遷移

(9)

特開平4-2

15

−ブテン、1−ペンテン、4−メチル−1−ペンテン、1−ヘキセン、1−オクテン、1−デセン、1−ドデセン、1−テトラデセンなどを例示することができる。これらの中でエチレンが好ましい。

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合するに際しては、担体1gに対して有機アルミニウム化合物は0.2〜20ミリモル、好ましくは0.5〜10ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として1〜50ミリグラム原子、好ましくは2〜20ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分(1)は遷移金属原子として0.02〜2ミリグラム原子、好ましくは0.05〜1ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(i)とのモル比[A1(ii)/A1(i)]は、通常0.02〜3、好ましくは0.05〜1.5であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(i)と触媒成分(1)の遷移金属原子(M)とのモル比[A1(i)/M]は通常5〜250、好ましくは10〜150の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分(1)としての遷移金属原子の濃度は、通常0.1〜10ミリグラム原子/リットル、好ましくは0.5〜5ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は−20℃〜70℃、好ましくは−10℃〜60℃、より好ましくは0℃〜50℃の範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、常圧あるいは加圧下いずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも136℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/g以上、好ましくは0.5〜10dl/gであるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、担体1g当り触媒成分(1)としての遷移金属原子は0.1〜50ミリグラム、好ましくは0.3〜30ミリ

16

ン、1−オクテン、1−デセン、1−ドデセン、1−ヘキサデセン、1−オクタデセン、1−エ共重合することによって得られる。

【0083】本発明において、オレフィンは、常、気相であるいは液相、たとえばスラリー、スラリー重合においては、不活性炭化水素してもよいし、オレフィン自体を溶媒とする。

【0084】炭化水素媒体として具体的にはイソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなど炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロヘキサ、シクロオクタンなどの脂環系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、これら炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合の際には、重合温度は、通常−50〜100℃、好ましくは0〜90℃の範囲である。本発明において実施する際には、重合温度は、通常−20℃〜100℃の範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合法で実施する際には、遷移金属化合物は系内の該遷移金属原子の濃度として、通常1〜10ミリグラム原子/リットル、好ましくは10〜100ミリグラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

【0087】また、本重合に際して触媒成分(1)で用いたものと同様のアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物を添加しても、アルミニウム化合物と遷移金属原子(M)のモル比[A1/M]は、5〜800、好ましくは10〜100、より好ましくは15〜150の範囲である。【0088】重合圧力は、通常常圧ないし10<sup>5</sup>cm<sup>2</sup>、好ましくは2〜50kg/cm<sup>2</sup>の範囲であり、重合は、回分式、半連続式、連続式方式においても行うことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異なる段階で行うことも可能である。

【0090】

(10)

特開平4-2

17

18

然昇温することによりビス（インデニル）エタンをアニオン化した。さらにTHF 100mlを加え均一液とした。

【0092】窒素置換した別の1リットルのガラス製フラスコに、THF 250mlを装入し-50℃に冷却した後、四塩化ジルコニウム16.54gを徐々に添加した。その後、60℃まで昇温して1時間攪拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60℃で3時間攪拌した後、ガラスフィルターで濾過した。濾液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をガラスフィルターで濾過した後、ヘキサン/エーテル（1/1）混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することにより触媒成分（1）を得た。

#### 【触媒成分（ii）の調製】

十分に窒素置換した400mlのフラスコに、Al（SO<sub>4</sub>）<sub>2</sub>・14H<sub>2</sub>O 37gとトルエン125mlとを装入し、0℃に冷却した後、トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40℃まで昇温し、その温度で48時間反応を続けた。反応終了後、濾過により固液分離を行い、さらに濾液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分（ii）9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。

#### 【予備重合触媒の調製】

十分に窒素置換した400mlのフラスコに、シリカ（富士デヴィソンF-948）を700℃で6時間焼成したもの1.29gとトルエン20mlとを加え懸濁状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al；1モル/リットル）4.51mlを加え室温で30分間攪拌した。引き続き上記で調製した触媒成分（ii）のトルエン溶液（Al；0.95モル/リットル）7.91mlを添加し、さらに室温で30分間攪拌した。次いで、上記で調製した触媒成分（1）のトルエン溶液（Zr；0.00298モル/リットル）72mlを加え、10分間攪拌した。さらにデカン52mlを加え、それにエチレンガス（常圧）を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。

【0093】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200mlで熱洗浄（60℃）

【0094】次に、上記のようにして調製した触媒をジルコニウム原子換算で0.0075原子の量で、またトリイソブチルアルミニウム3ミリモルの量で混合して、オートクレートした。

【0095】その後、水素50Nm<sup>3</sup>を導入し上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入4kg/cm<sup>2</sup>-Gとして重合を開始した。系中に80℃に上昇した。その後、混合ガスをし、全圧を4kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、80℃で重合を行った。

【0096】重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除去し、残ったポリマーをメタノールで洗浄し、60℃で1晩減圧乾燥した。その結果1-ブテン含量重量%であり、190℃で2.16kg荷重したMFRが2.30g/10分であり、密度が0.91g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸熱曲線の最大ピーク位置の温度が94℃であり、23℃で可溶成分量が2.8重量%であり、溶解熱が5.3gであり、嵩比重が0.31g/cm<sup>3</sup>のチレン・1-ブテン共重合体116gを得た。

#### 【0097】

#### 【実施例2】

#### 【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.30gにデカンを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al；1モル/リットル）3.45mlを加え室温で30分間攪拌した。

【0098】次いで、この懸濁液中に実施例1で合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液（Al；0.95モル/リットル）17.2mlを加え、さらに室温で30分間攪拌した。

【0099】しかる後、この懸濁液中にビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr；0.0417モル/リットル）1.0mlを加え、15分間攪拌した後、さらにデカン50mlを加え、それにエチレンガス（常圧）を連続的に導入し30℃で4時間予備重合を行った。その後実施例1で調製した触媒成分（1）のトルエン溶液100.5mlを添加

(11)

特開平4-2

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70℃で2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103℃であり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶解張力が11gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体88gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC（指差走査型熱量計）で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（Al；1モル/リットル）7.45mlを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（Al；0.95モル/リットル）39.4mlを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr；0.0465モル/リットル）2.14mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mlを加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し25℃で2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分（1）としてのトルエン溶液166.4mlを添加してさらに予備重合を30℃で5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、水素添加量を30Nm1とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であ

20

加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルデカン溶液（Al；1モル/リットル）3.加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1として合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液（Al；0.95モル/リットル）19.加し、さらに室温で45分間攪拌した。

【0107】しかる後、この懸濁液中にビスクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリン溶液（Zr；0.0465モル/リットル）1を加え、10分間攪拌した後、さらに、デ1を加えエチレンガス（常圧）を連続的に導で1.5時間予備重合を行った。

【0108】その後、実施例1で調製した0.00287モル/リットルである触媒成分としてのトルエン溶液51.9mlを添加して重合を30℃で4時間続けた。その後の操作と同様に行なったところ、シリカ1gに対してウムを10.5ミリグラム、アルミニウムをグラムおよびポリエチレンを17g含有する触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量4.混合ガスをを用い、水素添加量を30Nm1と予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.0ラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウムミリモルの量で用いた以外は実施例1と同様ところ、1-ブテン含量が6.5重量%であり、3.1g/10分であり、密度が0.922g、あり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置115℃であり、デカン可溶成分量が0.3あり、溶解張力が4.9gであり、嵩比重が（cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体た。

【0109】

【実施例5】

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量3.混合ガスをを用い、水素添加量を30Nm1とニウムを0.005ミリグラム原子の量で、

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70℃で2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103℃であり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶解張力が11gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体88gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC（指差走査型熱量計）で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（A1；1モル/リットル）7.45mlを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（A1；0.95モル/リットル）39.4mlを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr；0.0465モル/リットル）2.14mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mlを加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し25℃で2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分（1）としてのトルエン溶液166.4mlを添加してさらに予備重合を30℃で5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、水素添加量を30Nm1とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であ

(11)

特開平4-2

20

加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルデカン溶液（A1；1モル/リットル）3、加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1で合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液（A1；0.95モル/リットル）19、加し、さらに室温で45分間攪拌した。

【0107】しかる後、この懸濁液中にビスクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド溶液（Zr；0.0465モル/リットル）1を加え、10分間攪拌した後、さらに、デ1を加えエチレンガス（常圧）を連続的に導入し1.5時間予備重合を行った。

【0108】その後、実施例1で調製した0.00287モル/リットルである触媒成分としてのトルエン溶液51.9mlを添加して重合を30℃で4時間続けた。その後の操作と同様に行なったところ、シリカ1gに対してウムを10.5ミリグラム、アルミニウムをグラムおよびポリエチレンを17g含有する触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量4、混合ガスを用い、水素添加量を30Nm1と予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.0ラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウム0.75ミリモルの量で用いた以外は実施例1と同様ところ、1-ブテン含量が6.5重量%であり、3.1g/10分であり、密度が0.922g、あり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置115℃であり、デカン可溶成分量が0.3あり、溶解張力が4.9gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体を得た。

【0109】

【実施例5】

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量3、混合ガスを用い、水素添加量を30Nm1とニウムを0.005ミリグラム原子の量で、

21

## 【実施例6】

## 【予備重合触媒の調製】

充分に窒素置換した8リットルのフラスコに、シリカ（富士デヴィソン社製T6-20643）を700℃で6時間焼成したもの55.4gとデカン1リットルとを加え懸濁状にした。そこへデカン50mlで希釈したヘトリイソブテルアルミニウム46ミリモルを加え室温で10分間攪拌した。

【0111】引き続き触媒成分(ii)（SCHERING社製）のトルエン溶液（Al；1.65モル/リットル）140mlを添加し、さらに室温で10分間攪拌した。次いで、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（Zr；0.05モル/リットル）36.9mlを加え、15分間攪拌した。その後エチレンガス（常圧）を連続的に導入しながら30℃で3.5時間予備重合を行った。

【0112】しかる後、デカン2リットルを追加し、さらに触媒成分(i1) 27.9ml、実施例1で調製した触媒成分(i)（Zr；0.00264モル/リットル）2.79リットルおよび60mlのデカンで希釈したトリブテルアルミニウム28.4mlを順次添加して、さらに予備重合を30℃で4時間続けた。

【0113】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン5リットルで熱洗浄（60℃）を3回、さらにヘキサン5リットルで洗浄（室温）を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを11ミリグラム、Alを190ミリグラムおよびポリエチレンを16g含有する予備重合触媒が得られた。

## 【重合】

連続式流動床気相重合装置を用い全圧20kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.1ミリモル/h、トリブテルアルミニウムを15ミリモル/hの割合で連続的に供給し重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した（ガス組成；1-ヘキセン/エチレン=0.015、H<sub>2</sub>/エチレン=6.3×10<sup>-6</sup>）。ポリマー収量は6.0kg/hであった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは1-ヘキセン含量が10.7重量%であり、MFRが1.80g

(12)

特開平4-2

22

デカン溶液（Al；1モル/リットル）13に加え室温で45分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例として合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液（Al；1.79モル/リットル）36.加し、さらに室温で20分間攪拌した。

【0117】しかる後、この懸濁液中にビスクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリン溶液（Zr；0.0480モル/リットル）1を加え、30分間攪拌した後、さらに、デm1を加えエチレンガス（常圧）を連続的に℃で4.5時間予備重合を行った。その後実施例の洗浄操作を行い、シリカ1gに対してZを7.6ミリグラム、アルミニウムを190.およびポリエチレンを9.7g含有する予備得た。

## 【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重ルコニウム原子換算で0.015ミリグラム/イソブテルアルミニウムを0.75ミリモル、8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合し、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン2重量%であり、MFRが1.29g/10；密度が0.920g/cm<sup>3</sup>であり、DSCにおける最大ピーク位置の温度が114℃であり、可溶成分量が1.1重量%であり、熔融張力があり、高比重が0.37g/cm<sup>3</sup>であるエブテン共重合体137gを得た。

【0118】

## 【比較例2】

## 【予備重合触媒の調製】

比較例1においてビス（メチルシクロペンタジルコニウムジクロリドの代わりにビス（シジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルEr；0.04モル/リットル）13.1mlを、は比較例1と同様に行い、シリカ1gに対してウムを8.7ミリグラム、アルミニウムを2ラムおよびポリエチレンを7.7g含有する；媒を得た。

(13)

特開平4-2

23

溶成分量が1.5重量%であり、溶解張力が1.3gであり、嵩比重が $0.38\text{ g/cm}^3$ であるエチレン・1-ブテン共重合体75gを得た。

【0119】

【比較例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.05gにデカン20mlを400mlのガラス製フラスコに入れて懸濁状にした、この懸濁液中にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1;1モル/リットル)2.62mlを加え室温で30分間撹拌した。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機アルミニウムオキシ化合物(SCHERIK社製メチルアルミノオキサントルエン溶液よりトルエンを除去した後、トルエンに再溶解したもの(A1;1.79グラム原子/リットル))4.87mlを添加し、さらに室温で35分間撹拌した。

【0121】しかる後、この懸濁液中にビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr;0.0108グラム原子/リットル)16.2mlを加え、30分間撹拌した後、さらに、デカン75mlを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを9.3ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを18g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.9モル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.6重量%であり、MFRが2.45g/10分であり、密度が $0.910\text{ g/cm}^3$ であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109℃であり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、溶解張力が0.95gであり、嵩比重が $0.37\text{ g/cm}^3$ であるエチレン・1-ブテン共重合体147gを得た。

24

のガラス製オートクレーブにトルエン1リッし、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガれ285リットル/h、15リットル/h、/h)を流通させた。系内を70℃に昇温し、イソブチルアルミニウムを0.5ミリモルお1で調製した予備重合触媒をジルコニウム換05ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0123】連続的に上記混合ガスを流通さ常圧下75℃で20分間重合を行った。重合マーがトルエンに溶解した状態で進行した。ポリマー溶液をメタノール中に投入することマーを析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを濾収し、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果1.44g/10分であり、密度が $0.922\text{ g/cm}^3$ であり、溶解張力(MT)が2.1gであるコ-ブテン共重合体33.1gを得た。

【0125】

【比較例5】充分に窒素置換した内容積1.のガラス製オートクレーブにトルエン1リッし、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガれ285リットル/h、15リットル/h、/h)を流通させた。系内を70℃に昇温し、例1で調製した有機アルミニウムオキシ化合物ニウム原子換算で5.0ミリグラム原子および(1)をジルコニウム原子換算で0.000ム原子装入し重合を開始した。

【0126】連続的に上記混合ガスを流通さ常圧下75℃で20分間重合を行った。重合マーがトルエンに溶解した状態で進行した。作は比較例4と同様に行い、MFRが1.0分であり、密度が $0.928\text{ g/cm}^3$ であり、力(MT)が2.0gであるエチレン・1-ブ体44.1gを得た。

【図面の簡単な説明】

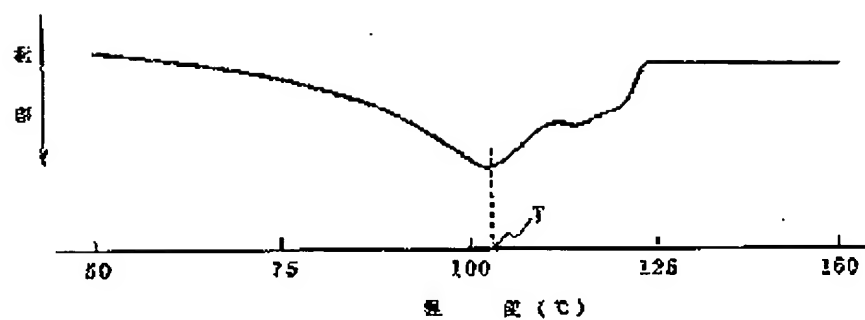
【図1】本発明に係るエチレン系共重合体(製造されたもの)のDSC(示差走査型熱量)した吸熱曲線である。

【図2】本発明に係る有機アルミニウムオキIRスペクトルの例である。

(14)

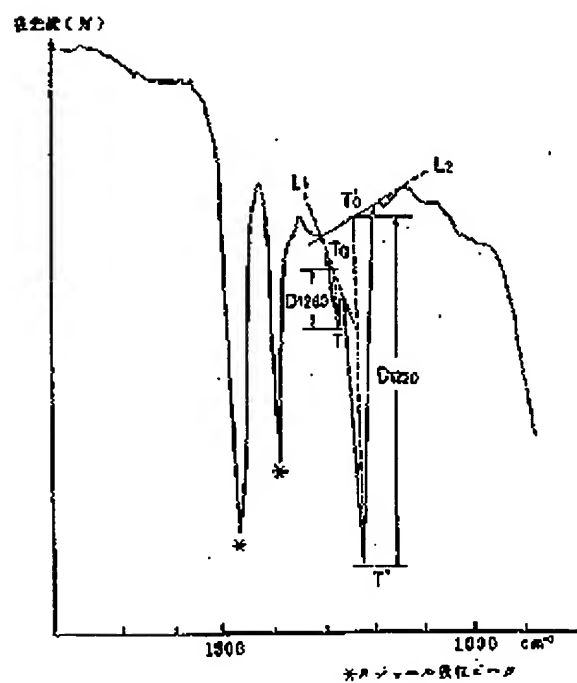
特開平4-2

【図1】

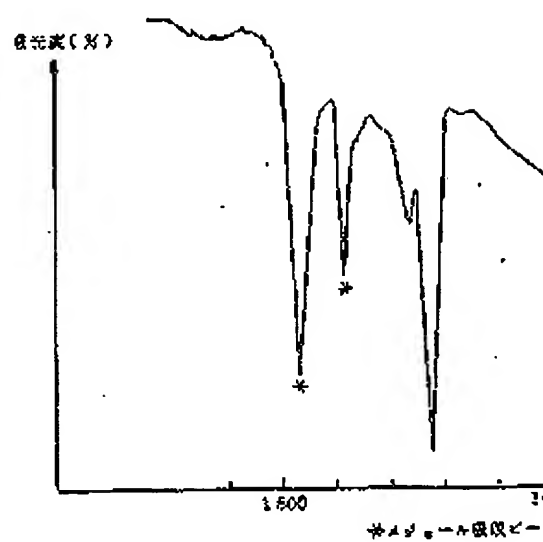


DSCによる吸熱曲線 (実施例2)

【図2】



【図3】





特開平4-

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)2月10日

【公開番号】特開平4-213309

【公開日】平成4年(1992)8月4日

【年通号数】公開特許公報4-2134

【出願番号】特願平3-45020

【国際特許分類第6版】

C08F 210/16 MJM

【F I】

C08F 210/16 MJM 7197-43

【手続補正書】

【提出日】平成8年4月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ熔融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には熔融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいはTダイ成形における幅落ちを最少限に抑えるために必要である。

【0003】ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と

【0005】しかし一般にチタン系触媒・レン系重合体、特に低密度エチレン系共重合体の組成分布が広く、フィルムなどの成形体は、などの問題点があった。

【0006】このためもし熔融張力に優れる組成分布の狭いようなエチレン系重合体が発見されれば、その工業的価値は極めて大きい。本発明者らは、これら問題を解決するために、インデニル基またはその置換体からなる低級アルキレン基を介して結合した、と周期律表IVb族の遷移金属のハロゲンより得られる触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、有機アルミニウム化合物と、担体・レフィンを予備重合させることにより形成した重合体用触媒の存在下に、エチレンと、の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、それら組成分布の狭いエチレン系共重合体を見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような問題を解決しようとするものであり、優れた組成分布の狭いようなエチレン系重合体を供給することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系・チレンから導かれる構成単位(a)および(b)の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位

## 特開平 4 -

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度(d)は $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.87 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.88 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ である。

【0010】なお密度は、 $190^\circ\text{C}$ における $2.16 \text{ kg}$ 荷重でのMFR測定時に得られるストランドを $120^\circ\text{C}$ で1時間熱処理し1時間かけて室温まで除冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は $55 \sim 99$ 重量%、好ましくは $65 \sim 98$ 重量%、より好ましくは $70 \sim 96$ 重量%の量で存在し、また炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は $1 \sim 45$ 重量%、好ましくは $2 \sim 35$ 重量%、より好ましくは $4 \sim 30$ 重量%の量で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常 $10 \text{ mm}$ の試験管中で約 $200 \text{ mg}$ の共重合体を $1 \text{ ml}$ のヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを、測定温度 $120^\circ\text{C}$ 、測定周波数 $25.05 \text{ MHz}$ 、スペクトル幅 $1500 \text{ Hz}$ 、パルス繰返し時間 $4.2 \text{ sec}$ 、パルス幅 $6 \mu\text{sec}$ の測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが $0.001 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.01 \sim 20 \text{ g/10分}$ の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65 Tに従い $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$ 荷重の条件下に測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の溶融張力(MT)とMFRとは、 $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$  好ましくは  $\log MT > -0.661$

い、樹脂温度 $190^\circ\text{C}$ 、押し出し速度 $1 \text{ cm/分}$ 、ノズル径 $2 \text{ mm}$ 、ノズル長さ $8 \text{ mm}$ の条件で行なった。溶融には、エチレン系共重合体に、あらかじめ添加した2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾールを混合した。

【0017】また、本発明に係るエチレン系共重合体は、示差走査型熱量計(DSC)により、融線における最大ピーク位置の温度(T)が、 $T < 400 d - 250$  好ましくは  $T < 400 d - 297$  より好ましくは  $T < 500 d - 390$  とくに好ましくは  $T < 550 d - 390$  係を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、パナソニック製DSC-7型装置を用いて行なった。融線における最大ピーク位置の温度(T)は、試験ルミバンに詰め $10^\circ\text{C/分}$ で $200^\circ\text{C}$ まで加熱し、 $200^\circ\text{C}$ で5分間保持したのち $20^\circ\text{C/分}$ で冷却し、次いで $10^\circ\text{C/分}$ で昇温する際の吸熱が観察される。

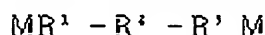
【0019】また本発明に係るエチレン系共重合体は、 $23^\circ\text{C}$ におけるn-デカン可溶成分量分率(W)とが、 $\log W < -50 d + 46.5$  好ましくは  $\log W < -50 d + 46.4$  より好ましくは  $\log W < -50 d + 46.3$  で示される関係を満たすことが望ましい。

【0020】このように温度(T)と密度(d)の関係そしてn-デカン可溶成分量分率(W)との関係から、本発明に係るエチレン系共重合体の組成が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量分率(W)は、共重合体のn-デカン可溶成分量の少ないもの程組成分布が狭い。共重合体約 $3 \text{ g}$ をn-デカン $450 \text{ ml}$ に加え、室温で23℃まで冷却し、濾過によりn-デカン可溶部を回収する。濾液よりn-デカン可溶部を回収する。

【0022】上記のような特性を有するエチレン系共重合体は、(i)アニオン化触媒またはその置換体から選ばれた2個

体から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物 (i-1) は、下記式



( $R^1$ ,  $R^3$  はインデニルアニオン、置換インデニルアニオンおよびその部分水素化物アニオンであり、 $R^2$  と  $R^3$  は同一であっても異なってもよい。 $R^2$  は低級アルキレン基であり、 $M$  はアルカリ金属カチオンである) で表わされ、具体的には、エチレンビスインデニルジリチウム、エチレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジリチウムなどを例示できる。

【0024】周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物 (i-2) としては、具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【0025】本発明に係る触媒成分 (i) は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物 (i-1) と遷移金属のハロゲン化物 (i-2) との混合モル比 ( $MR^1 - R^2 - R^3 M$  / 遷移金属) は0.5~2、好ましくは0.75~1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03~0.5モル/リットル、好ましくは0.05~0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【0026】次に、有機アルミニウムオキシ化合物 (ii) について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物 (ii) は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

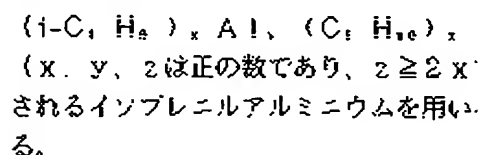
【0027】上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩

ミニウム化合物を蒸留して除去した後、い

【0029】アルミノオキサンの溶液をいられる有機アルミニウム化合物として、は、トリメチルアルミニウム、トリエチル、トリプロピルアルミニウム、トリイ、ミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、アルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニ、-ブチルアルミニウム、トリペンチルアル、リヘキシルアルミニウム、トリオクチル、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘ、ウム、トリシクロオクチルアルミニウム、キルアルミニウム；ジメチルアルミニウ、エチルアルミニウムクロリド、ジエチル、ロミド、ジイソブチルアルミニウムクロ、ルキルアルミニウムハライド；ジエチル、イドライド、ジイソブチルアルミニウム、どのジアルキルアルミニウムハイドライ、ルミニウムメトキシド、ジエチルアルミ、ドなどのジアルキルアルミニウムアルコ、ルアルミニウムフェノキシドなどのジア、ウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、トリアルキ、が特に好ましい。また、この有機アルミ、して、一般式



【0031】上記のような有機アルミニ、単独であるいは組合せて用いられる。ア、の溶液に用いられる溶媒としては、ベン、ン、キシレン、クメン、シメンなどの芳、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタ、デカン、ヘキサデカン、オクタデカン、水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、ン、メチルシクロペンタンなどの脂環族、リン、灯油、軽油などの石油留分あるいは、化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水、物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの

待開平 4 -

A1に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するA1原子の存在量（xミリモル）を測定することにより求められる（x％）。

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法（IR）によって解析すると、1220 cm<sup>-1</sup>付近における吸光度（D<sub>1220</sub>）と、1260 cm<sup>-1</sup>付近における吸光度（D<sub>1260</sub>）との比（D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>）は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04～0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず窒素ボックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とヌジオールとを、めのう乳鉢中で磨砕しペースト状にする。

【0036】次にペースト状となった試料を、KBr板に狭み、窒素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

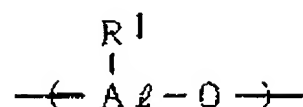
【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を求めるが、このD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値は以下のようにして求める。（イ）1280 cm<sup>-1</sup>付近と1240 cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>1</sub>とする。（ロ）1260 cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率（T<sub>0</sub>％）と、この極小点から波数軸（横軸）に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>1</sub>との交点の透過率（T<sub>e</sub>％）を読み取り、1260 cm<sup>-1</sup>付近の吸光度（D<sub>1260</sub> = log T<sub>0</sub> / T<sub>e</sub>）を計算する。

（ハ）同様に1280 cm<sup>-1</sup>付近と1180 cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>2</sub>とする。

（ニ）1220 cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率（T<sub>0</sub>％）と、この極小点から波数軸（横軸）に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>2</sub>との交点の透過率（T<sub>e</sub>％）を読み取り、1220 cm<sup>-1</sup>付近の吸光度（D<sub>1220</sub> = log T<sub>0</sub> / T<sub>e</sub>）を計算する。（ホ）これらの値からD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を計算する。

【0040】

【化1】

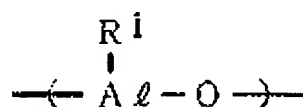


【0041】（式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～基である。）で表されるアルキルオキシ位を有すると決定される。上記のアルキルオキシ単位において、R<sup>1</sup>は、具体的にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などである。これらの中でメチル基、エチル基、とくにメチル基が好ましい。

【0042】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式

【0043】

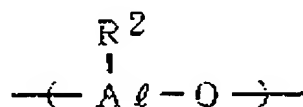
【化2】



【0044】（式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～基である。）で表わされるアルキルオキシ単位【I】の他に、下記式

【0045】

【化3】



【0046】（式中、R<sup>2</sup>は、炭素数1～基、炭素数1～12のアルコキシ基、シリル基、アリーロキシ基、水酸基、ハロゲン基などである。またR<sup>2</sup>およびアルキルオキシアルミニウム単位【I】中のR<sup>1</sup>は互いに異なる基を表わす。）で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位【II】を含む。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位【II】の含有率が30モル％以上、好ましくは50モル％以上である。

## 特開平 4 -

どのアルコール類；エチレングリコール、ヒドロキノン等のジオール類；酢酸、プロピオン酸などの有機酸類等が用いられる。

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。アルミノオキシサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキシサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキシサンの溶液中のAl原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-2}$ ～5グラム原子/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-2}$ ～5モル/リットル、好ましくは $2 \times 10^{-2}$ ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

晶水含有化合物の炭化水素懸濁液、あるいは有機化合物が吸着された化合物の炭化水素懸濁液として、アルミノオキシサンと吸着水または晶水とを接触させる方法。

【0053】なお、上記のようなアルミノオキシサンの溶液は、アルミノオキシサンと水または活性水素との反応に悪影響を及ぼさない限り、他剤を添加してもよい。

【0054】アルミノオキシサンの溶液と、水素含有化合物との接触反応は、通常、0～100℃、好ましくは0～120℃、より好ましくは0～100℃の温度で行なわれる。また反応時間によっても大きく変わるが、通常0.5～10時間、好ましくは1～150時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機アルミニウム化合物は、上記のような有機アルミニウム化合物と、水または活性水素との接触させることによって直接得ることもできる。反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に占めるような量で用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解または分散させて、あるいは水蒸気または氷の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0057】有機アルミニウム化合物としては、通常、炭化水素溶媒中に行なわれる。用いられる炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。

## 特開平4-

ル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0～5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。(1)有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を含む炭化水素溶媒とを接触させる方法。(2)有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。(3)有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。(4)有機アルミニウムの炭化水素溶液と水とを接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常 $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-50 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1～20時間、好ましくは2～100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 (ii) について説明する。有機アルミニウム化合物 (ii) としては、たとえば下記式、



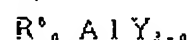
(式中、 $R^0$  は炭素数1～12の炭化水素基であり、X はハロゲンまたは水素であり、nは1～3である) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、 $R^0$  は炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0063】このような有機アルミニウム化合物として

アルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、ニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムシクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、アルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムジハライド；ジイソブチルアルミニウムジハライド；アルキルアルミニウムハイドライド。

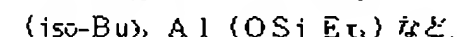
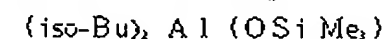
【0064】また有機アルミニウム化合物式、



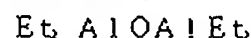
(式中、 $R^0$  は上記と同様であり、Yは $\text{OSi}R^1$ 基、 $-\text{OAIR}^2$ 基、 $-\text{NR}^3$ 基、または $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{AlR}^{13}$ 基、または1～2であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、シロキシル基などであり、 $R^{12}$ および $R^{13}$ はエチル基などである。) で表される化合物もできる。

【0065】このような有機アルミニウム化合物は、具体的には、以下のような化合物が(1)  $R^0_n \text{Al} (\text{OR}^1)_{3-n}$  で表されれば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムシドなど、

(2)  $R^0_n \text{Al} (\text{OSi}R^1)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、

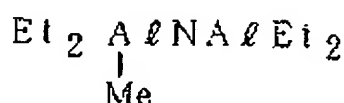
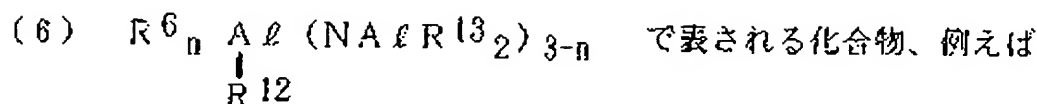


(3)  $R^0_n \text{Al} (\text{OAIR}^2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、



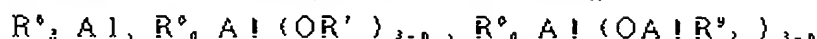
(4)  $R^0_n \text{Al} (\text{NR}^3)_{3-n}$  で表される化合物、例えば、

特開平4-



など。

【0067】上記のような有機アルミニウム化合物とし\* \*て、下記式、



で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、特に $R^6$ がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

【0068】本発明で用いられる触媒成分 (iv) の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ 等またはこれらの混合物、たとえば $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2-MgO$ 等を例示することができる。これらの中で $SiO_2$ および $Al_2O_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。

【0069】なお、上記無機酸化物には少量の $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $KNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$ 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0070】該多孔無機担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 cm^3/g$ であることが望ましい。該担体は、必要に応

【0072】本発明では、エチレン系共重合に際して、上記のような触媒成分 (i) および (iv) にオレフィンを予備重合させて形成される触媒が用いられることが好ましい。

【0073】予備重合に先立って、予め担体上に触媒成分 (i) または触媒成分 (iv) または触媒成分 (i)、(iv) および (vi) を用いておいてもよいし、各触媒成分を任意の割合で予備重合に供してもよい。この際、担体上にないシクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物 (vi) を触媒成分 (i) と用いると粒子形状に優れた球状オレフィン重合を行うことができる。

【0074】必要に応じて、本発明で用いられる触媒成分 (i) および (iv) を含む遷移金属化合物 (vi) として、例えば、シクロペンタジエニル) ジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどが好ましい。

【0075】また、触媒成分 (i) と遷移金属化合物 (vi) の使用割合は、成分 (i) と成分 (vi) を100モル%とした場合に、成分 (i) を50モル%、好ましくは5~40モル%、より好ましくは10~30モル%の量である。

## 特開平 4 -

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性化炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合するに際しては、担体 1 g に対して有機アルミニウム化合物は 0.2～20 ミリモル、好ましくは 0.5～10 ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として 1～50 ミリグラム原子、好ましくは 2～20 ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分 (i) は遷移金属原子として 0.02～2 ミリグラム原子、好ましくは 0.05～1 ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子 A1 (iii) と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子 A1 (ii) とのモル比  $[A1 (iii) / A1 (ii)]$  は、通常 0.02～3、好ましくは 0.05～1.5 であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子 A1 (ii) と触媒成分 (i) の遷移金属原子 (M) とのモル比  $[A1 (ii) / M]$  は通常 5～250、好ましくは 10～150 の範囲であることが望ましい。また不活性化炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分 (i) としての遷移金属原子の濃度は、通常 0.1～10 ミリグラム原子/リットル、好ましくは 0.5～5 ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は -20℃～70℃、好ましくは -10℃～60℃、より好ましくは 0℃～50℃ の範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、常圧あるいは加圧下いずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子置調節剤を共存させてもよいが、少なくとも 135℃ のデカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.2 dl/g 以上、好ましくは 0.5～1.0 dl/g であるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、担体 1 g 当り触媒成分 (i) としての遷移金属原子は 0.1～50 ミリグラム、好ましくは 0.3～30 ミリグラム、より好ましくは 0.5～20 ミリグラムの量で担持され、また触媒成分 (i) としての遷移金属原子 (M) に対する触媒成分 (ii) および (iii) に由来するアルミニウム原子のモル比  $(A1/M)$  は、5～20

常、気相であるいは液相、たとえばスラリ。スラリー重合においては、不活性化炭化水素媒体中においてもよいし、オレフィン自体を溶媒とする。

【0084】炭化水素媒体として具体的には、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油系炭化水素、これら炭化水素媒体のうち脂肪族炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合の際には、重合温度は、通常 -50～100℃、好ましくは 0～90℃ の範囲である。本発明に於いて、重合を実施する際には、重合温度は、通常 -50℃、好ましくは 20～100℃ の範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合を実施する際には、遷移金属化合物系内の該遷移金属原子の濃度として、通常 0.1～10 ミリグラム原子/リットル、好ましくは 0.5～5 ミリグラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

【0087】また、本重合に際して触媒成分 (ii) で用いたものと同様のアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物を添加し、アルミニウム化合物と遷移金属原子 (A1/M) は、5～300、好ましくは 10～150、より好ましくは 15～150 の範囲である。

【0088】重合圧力は、通常常圧ないし 100 atm、好ましくは 2～50 kg/cm<sup>2</sup> であり、重合は、回分式、半連続式、連続方式においても行うことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異なるところに分けて行うことも可能である。

【0090】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものでない。

【0091】

【実施例 1】「触媒成分 (i) の調製」



## 特開平4-

た。その後、60℃まで昇温して1時間攪拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60℃で3時間攪拌した後、グラスフィルターで濾過した。濾液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をグラスフィルターで濾過した後、ヘキサン/エーテル(1/1)混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することによりエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド(触媒成分

(i))を得た。[触媒成分(i)の調製]十分に窒素置換した400mlのフラスコに、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  37gとトルエン125mlとを装入し、0℃に冷却した後、トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40℃まで昇温し、その温度で48時間反応を続けた。反応終了後、濾過により固液分離を行い、さらに濾液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分(i) 9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。[予備重合触媒の調製]十分に窒素置換した400mlのフラスコに、シリカ(富士デヴィソンF-948)を700℃で6時間焼成したもの1.29gとトルエン20mlとを加え懸濁状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)4.51mlを加え室温で30分間攪拌した。引き続き上記で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(A1:0.95モル/リットル)7.91mlを添加し、さらに室温で30分間攪拌した。次いで、上記で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(Zr:0.00298モル/リットル)72mlを加え、10分間攪拌した。さらにデカン52mlを加え、それにエチレンガス(常圧)を連続的に導入しながら30℃で4時間予備重合を行った。

[0093]予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200mlで熱洗浄(60℃)を3回、さらにヘキサン200mlで洗浄(室温)を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを8.5ミリグラム、Alを160ミリグラムおよびポリエチレンを15g含有する予備重合触媒が得られた。

[重合]十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに塩化ナトリウム(和光純薬特級)150gを装入し、90℃で1時間減圧乾燥した。

4kg/cm<sup>2</sup>-Gとして重合を開始した。次に80℃に上昇した。その後、混合ガシ、全圧を4kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、80台を行った。

[0096]重合終了後、水洗により塩除去、残ったポリマーをメタノールで洗浄し、60℃で1晩減圧乾燥した。その結果1-ブテン重合%であり、190℃で2.16kg/m<sup>2</sup>のMFRが2.30g/10分であり、密度が0.91g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した融解最大ピーク位置の温度が94℃であり、不溶成分量が2.8重合%であり、溶融熱が5.3gであり、嵩比重が0.31g/リットル・1-ブテン共重合体116gを得た。[0097]

[実施例2][予備重合触媒の調製]実シリカ1.30gにデカン20mlを加えそこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)3.24mlを加え分間攪拌した。

[0098]次いで、この懸濁液中に実して合成した有機アルミニウムオキシ化触媒溶液(A1:0.95モル/リットル)1ml加し、さらに室温で30分間攪拌した。

[0099]しかる後、この懸濁液中にインデニル)ジルコニウムジクロリド(Zr:0.0417モル/リットル)1ml加し、15分間攪拌した後、さらにデカン・エチレンガス(常圧)を連続的に導入し、予備重合を行った。その後実施例1で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(A1:0.00172モル/リットルである触媒成分(i)のトルエン溶液100.5mlを逐次に予備重合を30℃で4時間続けた。その後実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してZrを9.3ミリグラム、アルミニウムを190ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。[重合]実施例1の重合において、3.6モル%の混合ガスを用い、水素添加なしとし、上記で得られた予備重合触媒を用いて重合で0.005ミリグラム原子の量で

特開平4-

を示す。

【0101】

【実施例3】〔予備重合触媒の調製〕実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（A1：1モル／リットル）7.45mlを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液（A1：0.95モル／リットル）39.4mlを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（2r：0.0465モル／リットル）2.14mlを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mlを加えエチレングス（常圧）を連続的に導入し25℃で2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製した2r濃度が0.00240モル／リットルである触媒成分（i）としてのトルエン溶液166.4mlを添加してさらに予備重合を30℃で5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。〔重合〕実施例1の重合において、水素添加量を30Nm1とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量％であり、MFRが1.78g／10分であり、密度が0.912g／cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が94℃であり、デカン可溶成分量が3.1重量％であり、熔融張力が5.3gであり、嵩比重が0.36g／cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体149gを得た。

【0105】

【実施例4】〔予備重合触媒の調製〕実施例1と同様のシリカ1.49gにデカン25mlを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（A1：1モル／リットル）3.72mlを加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様に

0.00287モル／リットルである触媒としてのトルエン溶液51.9mlを添加し重合を30℃で4時間続けた。その後の操作と同様に行なったところ、シリカ1gに対してジルコニウムを10.5ミリグラム、アルミニウムを17g含有する触媒を得た。〔重合〕実施例1の重合に：ン含量4.4モル％の混合ガスを用い、水素添加量を30Nm1とし、上記予備重合触媒をジルコニウムで0.005ミリグラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルの量で用い、例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量％であり、MFRが3.1g／10分であり、密度が0.922g／cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱最大ピーク位置の温度が115℃であり、分量が0.32重量％であり、熔融張力があり、嵩比重が0.36g／cm<sup>3</sup>であるエチレン共重合体48gを得た。

【0109】

【実施例5】〔重合〕実施例1の重合に：テン含量3.6モル％の混合ガスを用い、水素添加量を30Nm1とし、ジルコニウムを0.005原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルの量で用い、70℃で1時間重合、例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量％であり、MFRが0.075g／10分であり、密度が0.920g／cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱最大ピーク位置の温度が103℃であり、溶成分量が0.18重量％であり、熔融張力あり、嵩比重が0.24g／cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体95gを得た。

【0110】

【実施例6】〔予備重合触媒の調製〕充た8リットルのフラスコに、シリカ（高純度TG-20543）を700℃で6時間焼成し、シリカ1gとデカン1リットルとを加え懸濁状にし、そこにトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液（A1：1モル／リットル）3.72mlを加え室温で45分間攪拌した。

【0111】引き続き触媒成分（ii）としてのトルエン溶液（A1：1.65モル／リ

## 特開平 4 -

リブチルアルミニウム 23.4 ml を順次添加して、さらに予備重合を 30℃ で 4 時間続けた。

【0113】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン 5 リットルで熱洗浄 (60℃) を 3 回、さらにヘキサン 5 リットルで洗浄 (室温) を 3 回行った。この操作によりシリカ 1 g に対して Zr を 11 ミリグラム、Al を 190 ミリグラムおよびポリエチレンを 16 g 含有する予備重合触媒が得られた。〔重合〕連続式流動床気相重合装置を用い全圧 20 kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度 80℃ でエチレンと 1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で 0.1 ミリモル/h、トリブチルアルミニウムを 15 ミリモル/h の割合で連続的に供給し重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した (ガス組成; 1-ヘキセン/エチレン = 0.015、H<sub>2</sub>/エチレン = 6.3 × 10<sup>-3</sup>)。ポリマー収量は 6.0 kg/h であった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは 1-ヘキセン含量が 10.7 重量% であり、MFR が 1.60 g/10 分であり、密度が 0.922 g/cm<sup>3</sup> であり、DSC で測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が 112.1℃ であり、23℃ でのデカン可溶成分量が 0.53 重量% であり、溶融張力 (MT) が 6.6 g であり、嵩比重が 0.38 g/cm<sup>3</sup> であった。

【0115】

【比較例 1】〔予備重合触媒の調製〕実施例 1 と同様のシリカ 3.14 g にデカン 25 ml を加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (Al: 1 モル/リットル) 13.1 ml を加え室温で 45 分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例 1 と同様に合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液 (Al: 1.79 モル/リットル) 36.5 ml を添加し、さらに室温で 20 分間攪拌した。

【0117】しかる後、この懸濁液中にビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (Zr: 0.0480 モル/リットル) 10.9 ml を加え、30 分間攪拌した後、さらに、デカン 100 ml を加えエチレンガス (常圧) を連続的に導入し 30℃ で 4.5 時間予備重合を行った。その後実施例 1 と同

10 分であり、密度が 0.920 g/cm<sup>3</sup> SC 吸熱曲線における最大ピーク位置の温度であり、デカン可溶成分量が 1.1 重量% 張力が 1.9 g であり、嵩比重が 0.37 であるエチレン・1-ブテン共重合体 137 g

【0118】

【比較例 2】〔予備重合触媒の調製〕比較例 1 (メチルシクロペンタジエニル) ジクロリドの代わりにビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (Zr/リットル) 13.1 ml を用いた以外は例 1 と同様に行い、シリカ 1 g に対してジルコニウム 11 ミリグラム、アルミニウムを 290 ミリグラム、エチレンを 7.7 g 含有する予備重合触媒を得た。〔重合〕実施例 1 の重合において、1-ブテン 10% の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で 0.01 ミリトリイソブチルアルミニウムを 0.25 ミリモル/h、全圧 8 kg/cm<sup>2</sup>-G の下 85℃ で 1 時間は、実施例 1 と同様に行なったところ、得られたポリマーは、6.9 重量% であり、MFR が 2.63 g/10 分であり、密度が 0.922 g/cm<sup>3</sup> であり、DSC 吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が 111.5℃ であり、23℃ でのデカン可溶成分量が 1.5 重量% であり、溶融張力が 6.6 g であり、嵩比重が 0.38 g/cm<sup>3</sup> であり、エチレン・1-ブテン共重合体 75 g を得た。

【0119】

【比較例 3】〔予備重合触媒の調製〕実施例 1 と同様のシリカ 1.05 g にデカン 20 ml を 40 スペースに入れて懸濁状にした。ここにトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液 (Al/リットル) 2.62 ml を加え室温で 30 分間攪拌した。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機アルミニウムオキシ化合物 (SQUERIN 社製メチルアルルエン溶液よりトルエンを除去した後、蒸留したもの) (Al: 1.79 グラム原子/4.87 ml) を添加し、さらに室温で 35 分間攪拌した。

【0121】しかる後、この懸濁液中に

られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8 kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.6重量%であり、MFRが2.45 g/10分であり、密度が0.910 g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109℃であり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、熔融張力が0.95 gであり、嵩比重が0.37 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体1.47 gを得た。

【0122】

【比較例4】十分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス（それぞれ285リットル/h、15リットル/h、2リットル/h）を流通させた。系内を70℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモルおよび実施例1で調製した予備重合触媒をジルコニウム換算で0.005ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0123】連続的に上記混合ガスを流通させながら、常圧下75℃で20分間重合を行った。重合は生成ポリマーがトルエンに溶解した状態で進行した。重合終了後ポリマー溶液をメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを濾過により回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果、MFRが1.44 g/10分であり、密度が0.922 g/cm<sup>3</sup>であり、熔融張力（MT）が2.1 gであるエチレン・1-ブテン共重合体33.1 gを得た。

【0125】

【比較例5】十分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス（それぞれ285リットル/h、15リットル/h、5リットル/h）を流通させた。系内を70℃に昇温した後、実施例1で調製した有機アルミニウムオキシ化合物物をアルミニウム原子換算で5.0ミリグラム原子および触媒成分（i）をジルコニウム原子換算で0.0005ミリグラム原子装入し重合を開始した。

体44.1 gを得た。

【0127】

【実施例7】〔重合〕実施例6の重合にキセンの代わりに1-ブテンを使用し、以下に示すように予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリモル/h、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル/hの割合で連続的に供給し、重合組成を維持するためにエチレン、1-ブテンを連続的に供給した（ガス組成：1-ブテン=0.094、H<sub>2</sub>/エチレン=1.8×エチレン分圧38モル%）。ポリマー収量は、hであった。このようにして得られたポリマーの1-ブテン含量が14.0重量%であり、MFRが1.0分であり、密度が0.905 g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸熱曲線における最大ピークが94℃であり、23℃のデカン可溶成分量が1.5重量%であり、熔融張力（MT）が2.5 gであり、40 g/cm<sup>3</sup>であった。

【0128】

【実施例8】実施例1の重合において、1-ブテンの混合ガスの代わりにエチレンとプロピレンの混合ガス（プロピレン含量4.5mol%）を用いて重合し、結果を表1に示す。

【0129】

【実施例9】〔重合〕十分に窒素置換した内容積1.5リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン1リットルおよび1-デセン10mlを装入し、窒素で置換した。引き続き系内温度を100℃に昇温し、トリイソブチルアルミニウムを1ミリモル用い、実施例1で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子添加した。その後、エチレンと水素の混合ガス（水素含量0.3モル%）を供給しながら全圧4 kg/cm<sup>2</sup>-G、温度100℃で1時間重合を行った。重合終了後、濾過によりポリマーを回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。結果を表1に示す。

【0130】

【実施例10】実施例1の予備重合触媒に、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムの代わりに、エチレンビス（インデニル）

特開平 4 -

表 1

実施例	収 率 (g)	コモノマー含量 (重量%)	MFR (g/10分)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	デカン可溶 成分 (重量%)	熔融張力 (g)	DSC最大ピーク 位置温度 (℃)	嵩比重 (g/cm <sup>3</sup> )
8	105	プロピレン	2.52	0.928	0.40	4.5	115	0.30
9	83	1-デセン	0.68	0.930	0.15	9.7	121	0.30
* 10	42	1-ブテン	4.14	0.936	0.10	2.0	122	0.29

\* エチレンビス(インデンイル)ハフニウムジクロリド使用

特開平 4 -

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 10 年 (1998) 11 月 10 日

【公開番号】特開平 4-213309  
 【公開日】平成 4 年 (1992) 8 月 4 日  
 【年通号数】公開特許公報 4-2134  
 【出願番号】特願平 3-45020  
 【国際特許分類第 6 版】

C08F 210/16 MJM  
 【F I】  
 C08F 210/16 MJM

【手続補正言】  
 【提出日】平成 8 年 4 月 5 日  
 【手続補正 1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】発明の詳細な説明  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【発明の詳細な説明】

【0001】  
 【発明の技術分野】本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ熔融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】  
 【発明の技術的背景】エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には熔融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいは T ダイ成形における幅落ちを最少限に抑えるために必要である。

【0003】ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と

【0005】しかし一般にチタン系触媒・レン系重合体、特に低密度エチレン系共成分分布が広く、フィルムなどの成形体は、などの問題点があった。

【0006】このためもし熔融張力に優布の狭いようなエチレン系重合体が発現業的価値は極めて大きい。本発明者らは、れたインデニル基またはその置換体から基が低級アルキレン基を介して結合したと周期律表 IVb 族の遷移金属のハロゲンより得られる触媒成分と、有機アルミニ物と、有機アルミニウム化合物と、担体レフィンとを予備重合させることにより形ィン重合用触媒の存在下に、エチレンとの $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、なかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体を見出して本発明を完成するに至った。

【0007】  
 【発明の目的】本発明は、上記のようなる問題点を解決しようとするものであつ優れかつ組成分布の狭いようなエチレン供することを目的としている。

【0008】  
 【発明の概要】本発明に係るエチレン系チレンから導かれる構成単位 (a) およびの $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位

## 特開平 4 -

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度(d)は0.86～0.95 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.87～0.94 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.88～0.93 g/cm<sup>3</sup>である。

【0010】なお密度は、190℃における2.16 kg荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し1時間かけて室温まで除冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は55～99重量%、好ましくは65～98重量%、より好ましくは70～96重量%の量で存在し、また炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1～45重量%、好ましくは2～35重量%、より好ましくは4～30重量%の量で存在することが望ましい。

\*

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

$$\text{好ましくは} \quad \log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$$

$$\text{より好ましくは} \quad \log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$$

で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、熔融張力(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、熔融張力(MT)は、熔融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶解後、デカンに対し5倍量以上のメタノール/アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190℃、押し出し速度10 mm/分、巻取り速度10～20 m/分、ノズル径2.09 mm $\phi$ 、ノズル長さ8 mmの条件で行なった。熔融張力の測定時には、エチレン系共重合体に、あらかじめ架橋安定剤としての2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾールを0.1重量%配合した。

【0017】また、本発明に係るエチレン系共重合体では、示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲

【0012】なお、共重合体の組成は、5 mlの試験管中で約200 mgの共重合体をクロロブタジエンに均一に溶解させた試験管Rスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数0.5 MHz、スペクトル幅1500 Hz、時間4.2 sec、パルス幅6  $\mu$ secの測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなど。

【0014】また本発明に係るエチレン系共重合体のMFRが0.001～50 g/10分、好ましくは20 g/10分の範囲であることが望ましい。MFRはASTM D1238-65 Type A条件(2.16 kg荷重)の条件下に測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系共重合体の熔融張力(MT)とMFRとは、

ルミバンに詰め10℃/分で200℃まで加熱し、200℃で5分間保持したのち20℃/分で冷却し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線から求められる。

【0019】また本発明に係るエチレン系共重合体の23℃におけるn-デカン可溶成分量分率(W)とが、

$$\log W < -5.0 d$$

$$\text{好ましくは} \quad \log W < -5.0 d$$

$$\text{より好ましくは} \quad \log W < -5.0 d$$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

【0020】このように温度(T)と密度(d)の関係そしてn-デカン可溶成分量分率(W)との関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量分率(W)は、n-デカン可溶成分を抽出して求められる。共重合体のn-デカン可